

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideyuki TAKAHASHI, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: STAIN-PROOFING AGENTS, COATING COMPOSITIONS COMPRISING THE STAIN-PROOFING AGENTS AND COATED ARTICLES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of International Application No. PCT/JP02/07804, filed July 31, 2002, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**: Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-232358	July 31, 2001
Japan	2001-244326	August 10, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Registration No. 27,013

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 8月10日

出願番号

Application Number:

特願2001-244326

[ST.10/C]:

[JP2001-244326]

出願人

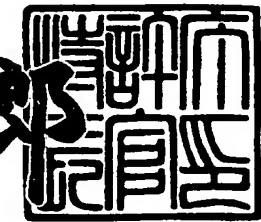
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一



出証番号 出証特2002-3062256



【書類名】 特許願
【整理番号】 20010333
【提出日】 平成13年 8月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
 C08F 20/20

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内
【氏名】 高橋 秀幸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内
【氏名】 内野 文二

【特許出願人】

【識別番号】 000000044
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社
【代表者】 石津 進也
【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】低汚染化剤、該低汚染化剤を含む塗料用組成物および塗装物品

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2個以上のヒドロキシ基を有する繰り返し単位(A)を1個以上含有し、必要により該繰り返し単位(A)以外の繰り返し単位(B)を含有し、かつ、該繰り返し単位(A)の含有割合(質量基準)が10%超である重合体からなることを特徴とする低汚染化剤。

【請求項2】

前記繰り返し単位(B)の少なくとも一種が、架橋性官能基を有する繰り返し単位(b1)である請求項1に記載の低汚染化剤。

【請求項3】

前記低汚染化剤から形成された被膜の、水中におけるオクタンの接触角により算出されるオクタンの脱離仕事が、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満である請求項1または2に記載の低汚染化剤。

【請求項4】

塗料用樹脂および請求項1～3のいずれかに記載の低汚染化剤を含むことを特徴とする塗料用組成物。

【請求項5】

前記塗料用組成物が、前記低汚染化剤を架橋せしめ得る架橋剤をさらに含む請求項4に記載の塗料用組成物。

【請求項6】

前記塗料用樹脂が、含フッ素樹脂である請求項4または5に記載の塗料用組成物。

【請求項7】

請求項4～6のいずれかに記載の塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有することを特徴とする塗装物品。

【請求項8】

前記塗膜の、水中におけるオクタンの接触角により算出されるオクタンの脱離

仕事が、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満である請求項7に記載の塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低汚染化剤、該低汚染化剤を含む塗料用組成物および塗装物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、金属、無機材料、プラスチック、木材、紙、皮革、纖維等からなる製品は、その表面の保護、意匠性および機能性の付与等の目的で表面被覆され、また、該表面被覆のための種々の塗料が開発されている。

近年、特に都市部では屋外建造物の雨筋汚染が問題になり、それを改善する塗料の開発が要請され、種々の手法が検討されてきた。

【0003】

(1) 特開平10-130450公報には、塗料用樹脂成分を含有する水系分散体からなる水性塗料用組成物が記載されている。該水性塗料用組成物においては、2個のヒドロキシ基を有するグリセリンモノメタクリレートの4%、5%または10%（質量基準。以下同じ。）を共重合させた塗料用樹脂成分が具体例として用いられている。

【0004】

(2) 特開2001-72928号公報には、(a) 有機合成樹脂のエマルション、(b) カップリング剤、および(c) 該カップリング剤と反応し得る基を有する親水化用有機化合物からなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物が記載されている。該親水化用有機化合物(c)の一例として、1個のヒドロキシ基を有する繰り返し単位から構成されたポリビニルアルコールが具体的に用いられている。

【0005】

しかし、前記(1)における塗料用樹脂成分の具体例および前記(2)におけるポリビニルアルコールは、低汚染性、耐雨筋汚染性を物品表面に付与するための低汚染化剤としては不充分であり、特に耐雨筋汚染性については実用性能を実

現できない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、各種物品表面に優れた低汚染性、耐雨筋汚染性（以下、これらをまとめて耐汚染性と記すことがある。）を付与できる低汚染化剤を提供することにある。本発明の他の目的は、耐汚染性に優れた塗膜を形成できる塗料用組成物および耐汚染性に優れた塗膜を有する塗装物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明は、2個以上のヒドロキシ基を有する繰り返し単位(A)を1個以上含有し、必要により該繰り返し単位(A)以外の繰り返し単位(B)を含有し、かつ、該繰り返し単位(A)の含有割合(質量基準)が10%超である重合体からなることを特徴とする低汚染化剤を提供する。

(2) また、本発明は、塗料用樹脂および前記低汚染化剤を含むことを特徴とする塗料用組成物を提供する。

【0008】

(3) さらに、本発明は、前記塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有することを特徴とする塗装物品を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、2個以上のヒドロキシ基を有する繰り返し単位(A)（以下、単位(A)と記すことがある。）は、2個以上のヒドロキシ基を有する重合性单量体を重合させることにより重合体に導入できる。また、反応部位を有する重合体に2個以上のヒドロキシ基を導入するなどの各種変性手法によっても、単位(A)を重合体に導入できる。以下、単位(A)を与える重合性单量体を典型例として挙げて説明する。

【0010】

また、本明細書の具体的化合物名において（メタ）アクリレートと記載されたものは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。同様に、（メタ）アク

リル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリルアミドは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

【0011】

単位（A）を与える重合性单量体としては、例えば以下の重合性单量体が挙げられる。

$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}$
 COR^1 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCOR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}$
 $(\text{CH}_3)\text{OR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOR}^1$
、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}$
 $\text{HCON}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHN}$
 HCOR^1 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHCOR}^1$ 等が挙げられる。ただし、 R^1 は2個以上のヒドロキシ基を有する有機基である。耐汚染性の観点から、 R^1 は炭素数1～100の有機基であることが好ましい。さらに好ましくは、 R^1 は炭素数1～20の有機基である。 R^1 が2個以上含まれる場合は同一であっても異なっていてもよい。さらに、 R^1 には、ヒドロキシ基以外の官能基や、窒素原子、塩素原子、フッ素原子等の他の原子が含まれていてもよい。

【0012】

単位（A）を与える重合性单量体の具体例としては、3官能以上のポリオール化合物または糖類と（メタ）アクリル酸等とのエステル、アミノ基を有する2官能以上のポリオール化合物またはアミノ基を有する糖類と（メタ）アクリル酸等とのアミド等が挙げられる。

【0013】

3官能以上のポリオール化合物としては、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、ペンタエリスリトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

【0014】

糖類としては、グルコース、マンノース、ガラクトース、グロース、フルクト

ース、D-リボース等の单糖類、これらの单糖類から誘導されるグルコシド類、ガラクトシド類もしくはフルクトシド類、さらにはそれらの二量体、三量体等が挙げられる。

【0015】

アミノ基を有する2官能以上のポリオール化合物としては、3-アミノ-1,2-プロパンジオール等が挙げられる。アミノ基を有する糖類としては、D-グルコサミン等が挙げられる。

【0016】

単位(A)は一種類で用いてもよいし、二種以上の併用であってもよい。単位(A)の含有割合(質量基準)は、多い方が耐汚染性は良好であり、10%超が採用される。好ましくは、30%以上である。

【0017】

本発明においては、必要により前記単位(A)以外の繰り返し単位(B)(以下、単位(B)と記すことがある。)が含有されてもよい。単位(B)の少なくとも一種は、架橋性官能基を有する繰り返し単位(b1)(以下、単位(b1)と記すことがある。)であることが好ましい。さらに、単位(B)としては、単位(A)以外かつ単位(b1)以外の繰り返し単位(b2)(以下、単位(b2)と記すことがある。)が挙げられる。単位(B)として、単位(b1)と単位(b2)とを併用してもよい。

【0018】

単位(b1)を与える重合性单量体としては、架橋反応に一般的に用いられる架橋性官能基を有する单量体が挙げられる。例えば、単位(b1)を与える重合性单量体としては、アルデヒド性カルボニル基を有する单量体、ケトン性カルボニル基を有する单量体、1個の水酸基を有する单量体、カルボキシ基を有する单量体もしくはその塩、スルホ基を有する单量体もしくはその塩、リン酸残基を有する单量体もしくはその塩、エポキシ基を有する单量体、アミノ基を有する单量体もしくはその塩、オキサゾリン残基を有する单量体、アミド基を有する单量体、アルコキシ基を有する单量体、加水分解性シリル基を有する单量体等が挙げられる。

【0019】

単位（b1）としては、アルデヒド性カルボニル基を有する单量体、ケトン性カルボニル基を有する单量体およびオキサゾリン残基を有する单量体からなる群より選ばれる少なくとも一つの单量体から得られる繰り返し単位が好ましい。

【0020】

本明細書において、アルデヒド性カルボニル基およびケトン性カルボニル基におけるカルボニルとは、ケトンおよびアルデヒドを表し、エステル、アミド、カルボキシは除く。

【0021】

アルデヒド性カルボニル基を有する单量体としては、（メタ）アクロレイン、クロトンアルデヒド、 β -ホルミルスチレン、 β -ホルミル- α -メチルスチレン、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類等が挙げられる。

【0022】

β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類の具体例としては、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジメチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジエチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジプロピルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α -メチル- α -ブチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α 、 β -トリメチルプロパナール等が挙げられる。

【0023】

ケトン性カルボニル基を有する单量体としては、N-（1, 1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルプロピルケトン、ビニルイソプロピルケトン、ビニルブチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ビニルtert-ブチルケトン、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、（1, 1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリルレート等が挙げられる。

【0024】

さらに、ケトン性カルボニル基を有する单量体としては、活性メチレン部位を

有する単量体であってもよく、具体的には、アリルアセトアセテート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（アセトアセトキシ）プロピル（メタ）アクリレート、3-（アセトアセトキシ）プロピル（メタ）アクリレート、2-（アセトアセトキシ）ブチル（メタ）アクリレート、3-（アセトアセトキシ）ブチル（メタ）アクリレート、4-（アセトアセトキシ）ブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0025】

1個の水酸基を有する単量体としては、ビニルフェノール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0026】

また、ポリオキシアルキレン（以下、POAという。）鎖を有し、かつ、末端が水酸基である単量体も挙げられる。

例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ （ここで、kは1～100の整数であり、以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{HOOC}_4\text{H}_8\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$ （ここで、mは0または1～100の整数であり、nは1～100の整数であり、m+nは1～100である。以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$ 等が挙げられる。

【0027】

POA鎖を有し、かつ、末端が水酸基である前記単量体の市販品としては、P

E-90、PE-200、PE-350、AE-400、PP-500、PP-800、PP-1000、AP-400、50PEP-300、70PEP-350B（以上、日本油脂社製）等が挙げられる。

【0028】

カルボキシ基を有する单量体もしくはその塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、ケイ皮酸、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0029】

スルホ基を有する单量体もしくはその塩としては、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-ヒドロキシアリルオキシ-1-プロパンスルホン酸、スルホエトキシアクリレート、スルホエトキシメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0030】

リン酸残基を有する单量体もしくはその塩としては、リン酸2-アクリロイルオキシエチルエステル、リン酸2-メタクリロイルオキシエチルエステル、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0031】

エポキシ基を有する单量体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルシンナメート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン等が挙げられる。

【0032】

アミノ基を有する单量体もしくはその塩としては、2-N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-アミノ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、アリルアミン、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0033】

オキサゾリン残基を有する单量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オ

キサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリンが挙げられる。

【0034】

アミド残基を有する単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

【0035】

アルコキシ基を有する単量体としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジメトキシ-1-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0036】

また、POA鎖を有し、かつ、末端がアルコキシ基である単量体も挙げられる。例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{CH}_3$ (ここで、kは1~100の整数であり、以下同じ。)、 $\text{CH}_2=\text{HOOC}_4\text{H}_8\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{CH}_3$ (ここで、mは0または1~100の整数であり、nは1~100の整数であり、m+nは1~100である。以下同じ。)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

【0037】

POA鎖を有し、かつ、末端がアルコキシ基である前記単量体の市販品としては、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、AM-90G(以上、新中村化学工業社製)、PME-100、PME-200、PME-400(

以上、日本油脂社製) 等が挙げられる。

【0038】

加水分解性シリル基を有する単量体としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、3-メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

【0039】

単位(b1)は同一であってもよいし、異なっていてもよい。単位(b1)の含有割合(質量基準)は、0.01%以上かつ90%未満が好ましい。この範囲であると、塗料に配合したときの貯蔵安定性、耐汚染性およびその持続性がより良好である。より好ましくは、0.1~50%である。

【0040】

単位(b2)を与える重合性単量体としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、アルキル(メタ)アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類、多官能重合性二重結合を有する化合物等が挙げられる。

炭化水素系オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

【0041】

ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t e r t -ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシリルビニルエーテル、イソヘキシリルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ペンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエ

ーテル類、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシリルビニルエーテル等の脂環状アルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル等の芳香族基含有ビニルエーテル類等が挙げられる。

【0042】

イソプロペニルエーテル類としては、メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、n-プロピルイソプロペニルエーテル、n-ブチルイソプロペニルエーテル等が挙げられる。

【0043】

アリルエーテル類としては、エチルアリルエーテル、シクロヘキシリルアリルエーテル等が挙げられる。

ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクタン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、オクタデカン酸ビニル等が挙げられる。

【0044】

アリルエステル類としては、酢酸アリル、プロピオン酸アリル等が挙げられる

【0045】

(メタ) アクリル酸エステル類としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、3-メチルブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチル-n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0046】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン

、4-エトキシスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が挙げられる。

【0047】

クロロオレフィン類としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化イソプロペニル、塩化アリル等が挙げられる。

共役ジエン類としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

【0048】

多官能重合性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、アリル(メタ)アクリレート、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、トリアリルトリメリート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコール(メタ)ジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0049】

単位(b2)は同一であってもよいし、異なっていてもよい。単位(b2)の含有割合(質量基準)は、耐汚染性を考慮すると、好ましくは89.99%未満である。より好ましくは0~30%である。

【0050】

本発明における低汚染化剤を構成する重合体は、単位(A)を2個以上含有するが、その分子量は、数平均分子量で160~1000000が好ましく、320~100000がより好ましい。数平均分子量がこの範囲であると、耐汚染性がより良好となる。

【0051】

本発明における低汚染化剤は、以下の方法によって合成できる。例えば、前記の単位（A）を与える单量体を、必要により単位（B）を与える单量体とともに、溶媒に溶解して加熱し、重合開始剤を加えて反応させる方法である。

前記合成方法における溶媒としては、水または水溶性の溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、グリセロール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、メチルアセテート、エチルアセテート、2, 2'-ジクロロジエチルエーテル、クロロプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。重合安定性、溶媒置換の容易性の点から、メタノール、アセトンが好ましい。

【0052】

重合開始剤としては、公知の有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物、無機過酸化物は、還元剤と組み合わせて、レドックス系触媒として使用することもできる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】

有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、*t e r t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t e r t*-ブチル- α -クミルパーオキシド等が挙げられる。

無機過酸化物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過炭酸塩等が挙げられる。

【0054】

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1'-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2,

4-ジメチルバレニトリル)、2, 2' -アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレニトリル)、2, 2' -アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。

【0055】

さらに、分子量を調整するため、公知の連鎖移動剤としてメルカプタン類、ハロゲン化アルキル類等を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

メルカプタン類としては、n-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。ハロゲン化アルキル類としては、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等が挙げられる。

【0056】

上記のようにして得られた低汚染化剤から形成された被膜の、水中におけるオクタンの接触角により算出されるオクタンの脱離仕事は、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満であることが好ましい。該オクタンの脱離仕事は、水中において上記被膜に対するオクタンの接触角を測定することにより求められる。

【0057】

オクタンの脱離仕事 ($W_{A'}$) は、以下の式で表すことができる。

$W_{A'} = \gamma_{SW} + \gamma_{WO} - \gamma_{SO}$ (ただし、 γ_{SW} は被膜表面と水との界面張力 (J/m^2)、 γ_{WO} は水とオクタンとの界面張力 (J/m^2)、 γ_{SO} は被膜表面とオクタンとの界面張力 (J/m^2) を表す。)

ヤングの式 [$\gamma_{SW} = \gamma_{SO} + \gamma_{WO} = \cos \theta$ (ただし、 θ は水中においてオクタンが塗膜となす接触角である。)] を前記式に代入し、拡張 Fowkes 式を用いて、水とオクタンの表面張力の分散成分が等しいことに注目すると、以下の式が導き出せる。

【0058】

$W_{A'} = C (1 + \cos \theta)$ (ただし、Cは水の表面張力の極性成分であり、 $C = 0.051 (\text{J/m}^2)$ である。)

θ は $0 \sim 180^\circ$ で変化し得るので、 $W_{A'}$ は $0 \sim 10.2 \times 10^{-2} (\text{J})$

m^2) の範囲で変化する。 W_A' が小さい程、水中においてオクタンを被膜表面から引き離すエネルギーが少なくて済むことを意味している。一方で、汚れの原因物質中には油性物質が多く含まれており、オクタン等の油性物質が水中において容易に引き離される被膜表面は、雨等により油性物質が容易に洗い流される被膜表面であり、耐汚染性が良好である被膜表面であることが推定される。耐汚染性を発揮するには、水中におけるオクタンの脱離仕事は $3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満であることが好ましい。さらに、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満であることが好ましい。

【0059】

塗料用樹脂としては、公知の種々の合成樹脂が特に制限なく用いられる。具体例としては、含フッ素樹脂、アクリル樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。合成樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、耐候性や耐薬品性に優れる含フッ素樹脂を単独で又は主成分として用いることが好ましい。

塗料用樹脂としての前記合成樹脂の形態としては、溶剤系、水系、粉体のあらゆる形態のものが使用できる。

【0060】

含フッ素樹脂としては、含フッ素单量体の重合体または該含フッ素单量体と含フッ素单量体以外の单量体との共重合体が挙げられる。

含フッ素单量体としては、フルオロオレフィン類、ポリフルオロアルキル基を有する单量体等が挙げられる。含フッ素单量体は、単独で使用されてもよいし、または2種以上で併用されてもよい。

【0061】

フルオロオレフィン類としては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【0062】

ポリフルオロアルキル基を有する单量体としては、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{COOR}^3$

R^f 、 $CH_2=CR^2COO(CH_2)_nNR^4SO_2R^f$ 、 $CH_2=CR^2COO(CH_2)_nNR^4COR^f$ 、 $CH_2=CR^2COOCH_2CH(OH)(CH_2)_nR^f$ 等が挙げられる。ただし、nは1~10の整数を、 R^f は炭素数1~18のポリフルオロアルキル基を、 R^2 は水素原子またはメチル基を、 R^3 は炭素数1~6の2価有機基を、 R^4 は水素原子または炭素数1~6の1価有機基を、それぞれ示す。

【0063】

R^f は直鎖状でも、分岐状でもよく、エーテル性の酸素原子を含んでもよい。 R^f の具体例としては、 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $H(CF_2)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3$ 、 $H(CF_2)_4$ 、 $CF_3(CF_2)_4$ 、 $CF_3(CF_2)_5$ 、 $CF_3(CF_2)_2OCF(CF_3)$ 、 $H(CF_2)_6$ 、 $CF_3(CF_2)_6$ 、 $CF_3(CF_2)_7$ 、 $H(CF_2)_8$ 、 $CF_3(CF_2)_8$ 、 $CF_3(CF_2)_9$ 、 $CF_3CF(CF_3)(CF_2)_6$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}$ 、 $H(CF_2)_{10}$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}$ 、 $H(CF_2)_{14}$ 、 $CF_3(CF_2)_{15}$ 、 $CF_3(CF_2)_{17}$ 等が挙げられる。

【0064】

R^3 の具体例としては、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_2CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH(CH_2CH_2CH_3)$ 、 $CH_2(CH_2)_3CH_2$ 、 $CH(CH_2CH(CH_3)_2)$ 等が挙げられる。

【0065】

R^4 の具体例としては、水素原子、または CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2$ 等が挙げられる。

特にフルオロオレフィン類が耐久性に優れるので好ましい。

【0066】

含フッ素单量体以外の单量体としては、含フッ素单量体と共に重合可能な单量体が用いられる。具体例としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、アルキル(メタ)アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物、クロロ

オレフィン類、共役ジエン類等が挙げられる。また、多官能重合性二重結合を有する化合物や、官能基を有する单量体も挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0067】

炭化水素系オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、イソヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ペンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル等の芳香族基含有ビニルエーテル類等が挙げられる。

【0068】

イソプロペニルエーテル類としては、メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、n-プロピルイソプロペニルエーテル、n-ブチリソプロペニルエーテル等が挙げられる。

アリルエーテル類としては、エチルアリルエーテル、シクロヘキシリアリルエーテル等が挙げられる。

【0069】

ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクタン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、オクタデカン酸ビニル等が挙げられる。

アリルエステル類としては、酢酸アリル、プロピオン酸アリル等が挙げられる。

【0070】

(メタ) アクリル酸エステル類としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(

メタ) アクリレート、n-ブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、sec-ブチル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、n-ペンチル(メタ) アクリレート、3-メチルブチル(メタ) アクリレート、n-ヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチル-n-ヘキシル(メタ) アクリレート、n-オクチル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0071】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が挙げられる。

【0072】

クロロオレフィン類としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化イソプロペニル、塩化アリル等が挙げられる。

共役ジエン類としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

【0073】

多官能重合性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、アリル(メタ)アクリレート、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、トリアリルトリメリート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコール(メタ)ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0074】

官能基を有する单量体としては、ヒドロキシメチル基を有する单量体、アルデヒド性カルボニル基を有する单量体、ケトン性カルボニル基を有する单量体、カルボキシ基を有する单量体もしくはその塩、エポキシ基を有する单量体、アミノ基を有する单量体もしくはその塩、オキサゾリン残基を有する单量体、アミド基を有する单量体、アルコキシ基を有する单量体、加水分解性シリル基を有する单量体、ポリオキシアルキレン鎖を有する单量体（以下、P O A鎖を有する单量体と記す。）、水酸基を有する单量体、スルホ基を有する单量体もしくはその塩、リン酸残基を有する单量体もしくはその塩、双性イオンを有する单量体、シアノ基を有する单量体等が挙げられる。

【0075】

ヒドロキシメチル基を有する单量体としては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N, N-ビス（ヒドロキシメチル）アクリルアミド、N, N-ビス（ヒドロキシメチル）メタクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0076】

アルデヒド性カルボニル基を有する单量体としては、（メタ）アクロレイン、クロトンアルデヒド、 β -ホルミルスチレン、 β -ホルミル- α -メチルスチレン、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類等が挙げられる。 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジアルキルプロパナール類の具体例としては、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジメチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α -ジエチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α -メチル- α -ブチルプロパナール、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- α 、 α 、 β -トリメチルプロパナール等が挙げられる。

【0077】

ケトン性カルボニル基を有する单量体としては、N-（1, 1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチル

ケトン、ビニルプロピルケトン、ビニルイソプロピルケトン、ビニルブチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ビニルtert-ブチルケトン、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル) (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0078】

さらに、ケトン性カルボニル基を有する单量体としては、活性メチレン部位を有する单量体であってもよく、具体的には、アリルアセトアセテート、2-アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、2-(アセトアセトキシ) プロピル (メタ) アクリレート、3-(アセトアセトキシ) プロピル (メタ) アクリレート、2-(アセトアセトキシ) ブチル (メタ) アクリレート、3-(アセトアセトキシ) ブチル (メタ) アクリレート、4-(アセトアセトキシ) ブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0079】

カルボキシ基を有する单量体もしくはその塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、ケイ皮酸、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

エポキシ基を有する单量体としては、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルシンナメート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン等が挙げられる。

【0080】

アミノ基を有する单量体もしくはその塩としては、2-N-メチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-N-エチルアミノエチル (メタ) アクリレート、3-アミノ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、アリルアミン、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0081】

オキサゾリン残基を有する单量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリンが挙げられる。

アミド残基を有する单量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

【0082】

アルコキシ基を有する单量体としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-ブロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(ブロキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジメトキシ-1-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0083】

加水分解性シリル基を有する单量体としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、3-メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

【0084】

P.O.A鎖を有する单量体の市販品としては、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G(以上、新中村化学工業社製)、PE-90、PE-200、PE-350、AE-400、PP-500、PP-800、PP-1000、AP-400、50PEP-300、70PEP-350B、PME-100、PME-200、PME-400(以上、日本油脂社製)等が挙げられる。

【0085】

水酸基を有する单量体としては、ビニルフェノール、2-ヒドロキシエチル(

メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ) アクリレート、グリセリンモノ(メタ) アクリレート、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、N-ヒドロキシメチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ビス(ヒドロキシメチル)(メタ) アクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0086】

スルホ基を有する单量体もしくはその塩としては、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-ヒドロキシアリルオキシ-1-プロパンスルホン酸、スルホエトキシアクリレート、スルホエトキシメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

【0087】

リン酸残基を有する单量体もしくはその塩としては、リン酸2-アクリロイルオキシエチルエステル、リン酸2-メタクリロイルオキシエチルエステル、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

双性イオンを有する单量体としては、ホスホリルコリン基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0088】

シアノ基を有する单量体としては、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、2-シアノプロピル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピル(メタ)アクリレート、ケイ皮酸ニトリル等が挙げられる。

【0089】

含フッ素单量体以外の单量体を共重合することにより、顔料の分散性の改良、塗膜の造膜性や下地への密着性の向上、硬度の向上、強度の向上、伸度の向上、

光沢値の向上等の効果が得られることがある。

含フッ素単量体と含フッ素単量体以外の単量体との共重合体においては、耐久性などを考慮すると、含フッ素単量体の共重合割合は、好ましくは30～90モル%、より好ましくは40～80モル%である。

【0090】

含フッ素単量体以外の単量体の共重合割合は、好ましくは10～70モル%、より好ましくは20～60モル%である。官能基を有する単量体が共重合される場合には、官能基を有する単量体の共重合割合は、好ましくは1～20モル%、より好ましくは2～15モル%である。

【0091】

本発明においては、塗料用樹脂として、含フッ素樹脂と他の樹脂の混合物が使用されてもよい。この場合、他の樹脂としてはアクリル樹脂が耐雨筋汚染性の持続性に優れるので好ましい。含フッ素樹脂／アクリル樹脂の混合比（質量基準）は、好ましくは100／0～20／80、より好ましくは100／0～50／50である。

【0092】

本発明の塗料用組成物における低汚染化剤の配合量は、塗料用樹脂100質量部に対して0.1～100質量部が好ましい。この範囲であると耐汚染性および耐候性が良好である。好ましくは0.5～50質量部が、より好ましくは1～30質量部が配合される。

【0093】

単位（b1）の架橋性官能基と反応し得る硬化剤としては、公知の種々の硬化剤を用いることができる。例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、2個以上のヒドラジノ基を有する化合物、ポリカルボジイミド化合物、2個以上のエポキシ基を有する化合物、2個以上のオキサゾリン残基を有する化合物、2個以上のアジリジン残基を有する化合物、多価金属類、2個以上のアミノ基を有する化合物、ポリケチミン、2個以上のカルボキシ基を有する化合物、酸無水物、2個以上のメルカプト基を有する化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0094】

アミノ樹脂としては、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物等のアミノ基の一部もしくはすべてをヒドロキシメチル化した化合物、または該ヒドロキシメチル化した化合物の水酸基の一部もしくはすべてをメタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール等でエーテル化した化合物、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

【0095】

ポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアナートやイソホロンジイソシアナート等のポリイソシアナート化合物、メチルトリイソシアナートシラン等のイソシアナートシラン化合物および／またはこれらの縮合物や多量体、およびこれらの水分散タイプ、フェノール等のブロック化剤でイソシアナート基をブロックしたブロック化ポリイソシアナート化合物等が挙げられる。特に無黄変タイプのものが好ましい。

【0096】

2個以上のヒドラジノ基を有する化合物としては、ジヒドラジド、多官能ヒドラジド、多官能セミカルバジド等が挙げられる。

ジヒドラジドとしては、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ヘプタン二酸ジヒドラジド、オクタン二酸ジヒドラジド、ノナン二酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、ヘキサデカン二酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンゼンジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

【0097】

多官能ヒドラジドとしては、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、トリメリット酸トリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、ピロメリット酸テ

トラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、アルキル(メ)アクリレートのオリゴマー等のアルキルオキシカルボニル基を含有するオリゴマーとヒドラジンとの反応物も挙げられる。

【0098】

多官能セミカルバジドとしては、ポリイソシアネートとヒドラジンとの反応物等が挙げられる。

ポリカルボジイミド化合物は、公知の有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素縮合反応により得られる。このときに公知の触媒としてトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸系化合物を用いることができる。また、有機ジイソシアネートと水酸基含有ポリエチレングリコールの混合物を用いることによりノニオン親水性ポリカルボジイミド化合物が得られる。水分散性、安定性の点から、ノニオン親水性ポリカルボジイミド化合物が好ましい。

【0099】

2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、グリセロールポリグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

2個以上のオキサゾリン残基を有する化合物としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン等の重合性单量体の共重合体を挙げることができる。

【0100】

2個以上のアジリジン残基を有する化合物としては、2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、2, 2, 2-トリスヒドロキシメチルエタノールトリス[3-(1-アジリジニル)ポロピオネート]等が挙げられる。

【0101】

多価金属類としては、塩化亜鉛、塩化亜鉛アンモニウム、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、クロム酸およびその塩、重クロム酸およびその塩、ジイソプロポキシチタニウムビスマセチルアセトン、硫酸アルミニウム、トリアセチルアルミニ

ウム、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、フッ化ジルコニウムカリウム、フッ化ジルコニウムアンモニウム等が挙げられる。

2個以上のアミノ基を有する化合物としては、脂肪族ポリアミン類、脂環族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、複素環式ポリアミン類等が挙げられる。

【0102】

脂肪族ポリアミン類としては、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジシアンジアミン等が挙げられる。

【0103】

脂環族ポリアミン類としては、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、N-3-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 4-ビス(エチルアミノ)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0104】

芳香族ポリアミン類としては、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4-(1-アミノエチル)アニリン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

【0105】

複素環式ポリアミン類としては、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等が挙げられる。

2個以上のカルボキシ基を有する化合物としては、脂肪族ジカルボン酸類、脂環族ジカルボン酸類、芳香族カルボン酸類、3官能以上のポリカルボン酸類等が挙げられる。

【0106】

脂肪族ジカルボン酸類としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、酒石酸、リンゴ酸、イミノジ酢酸等が

挙げられる。

脂環族ジカルボン酸類としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0107】

芳香族カルボン酸類としては、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

3官能以上のポリカルボン酸類としては、クエン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0108】

酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水シトラコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

2個以上のメルカプト基を有する化合物としては、脂肪族ジメルカプト化合物、芳香族ジメルカプト化合物等が挙げられる。

【0109】

脂肪族ジメルカプト化合物としては、1, 6-ジメルカプトヘキサン、ジメルカプトジエチルエーテル、トリグリコールジメルカプタン、ビス-(2-メルカプトエチル) サルファイド等の脂肪族ジメルカプト化合物等が挙げられる。

芳香族ジメルカプト化合物としては、3, 4-ジメルカプトルエン、ビス(4-メルカプトフェニル) サルファイド、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、4-tert-ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

【0110】

本発明の低汚染化剤において、ヒドロキシ基および前記架橋性官能基と硬化剤との組み合わせの一例を下記の表1～表3に示す。

【0111】

【表1】

		アミノ樹脂	ポリイソシアネート	ポリヒドラジド	ポリカルボジイミド	ポリエポキシ
ヒドロキシ基		○	○			○
カルボニル基	アルデヒド性			○		
	ケトン性			○		
	活性メチレン含有 ケトン性	○	○	○		
カルボキシ基		○	○		○	○
エポキシ基		○	○	○		
アミノ基		○	○			○
オキサゾリン残基		○				○
アミド基		○				
メトキシ基		○				
シラノール基			○			

【0112】

【表2】

		ポリオキサゾリン	ポリアジリジン	多価金属類	ポリアミン	ポリケチミン	ポリカルボン酸
ヒドロキシ基							
カルボニル基	アルデヒド性						
	ケトン性						
	活性メチレン含有 ケトン性				○		
カルボキシ基		○	○	○	○	○	
エポキシ基		○	○		○	○	○
アミノ基		○	○				○
オキサゾリン残基					○		○
アミド基		○					
メトキシ基							
シラノール基							

【0113】

【表3】

		酸無水物	ポリメルカプタン
ヒドロキシ基			
カルボニル基	アルデヒド性		
	ケトン性		
	活性メチレン含有		
	ケトン性		
カルボキシ基			
エポキシ基		○	○
アミノ基		○	
オキサゾリン残基		○	○
アミド基			
メトキシ基			
シラノール基			

【0114】

これらの架橋反応においては、硬化促進剤を用いることができる。例えば、硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いる場合は、硬化促進剤として錫化合物等を用いることができる。錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ（マレイン酸モノエステル）、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジ（マレイン酸モノエステル）、ジブチル錫ジアセテート等が挙げられる。硬化剤としてアミノ樹脂を用いる場合は、N,N-ジメチルエチルスルファメートを用いることができる。また、オキサゾリン残基とポリカルボン酸化合物の反応においては、リン酸水素二アンモニウムを用いることができる。

【0115】

以上に挙げた架橋性官能基と硬化剤の組み合わせにおいて、一液常温架橋できるものが好ましい。例えば、カルボニル基とポリヒドラジド化合物との組み合わせ、活性メチレン基とポリアミン化合物との組み合わせ、オキサゾリン残基とポリカルボン酸化合物との組み合わせ、オキサゾリン残基とポリメルカプタン化合物との組み合わせ等が挙げられる。

【0116】

硬化剤の配合量は、低汚染化剤100質量部に対して1~1000質量部が好

ましい。この範囲であると耐汚染性、その持続性および塗料安定性が良好である。好ましくは、5~500質量部が、より好ましくは、10~200質量部が配合される。

【0117】

本発明において、塗料用組成物の奏する優れた耐雨筋汚染性の発現機構は、必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。2個以上のヒドロキシ基を有する重合体からなる低汚染化剤を含有する塗膜は、水中におけるオクタン脱離仕事が小さい。このことは、都市部での汚れ物質に含まれる油性成分がいったん塗膜表面に付着しても、容易に雨等により洗い流されることを示しており、耐汚染性が優れていることを意味する。さらに、ヒドロキシ基以外の架橋性官能基を導入し、それに適した硬化剤を配合することによって、初期よりこの親水性成分が塗膜表面に固定化され耐汚染性を長く持続することができる。

【0118】

水性塗料組成物の場合には、必要に応じて、着色剤、造膜助剤、増粘剤、可塑剤、消泡剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、顔料分散剤等の通常水性塗料に添加される添加剤を混合してもよい。

着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料、メタリック顔料等が例示され、特に、無機顔料は、塗膜の耐候性に優れるので好ましい。

【0119】

造膜助剤としては、水性塗料組成物の安定性を損なわない有機溶剤が使用できる。具体例としては、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル等の多価アルコールのモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート等の多価アルコールモノアルキルエーテルの有機酸エステル類、3-エトキシプロピオン酸エステル類、酢酸3-メトキシ-3-メチル-n-ブチル等が挙げられる。

可塑剤としては、従来公知のものが使用でき、具体例としては、ジオクチルフ

タレート等の低分子量可塑剤、ビニル重合体系可塑剤やポリエステル系可塑剤等の高分子量可塑剤等が挙げられる。

【0120】

本発明の塗料の塗装方法としては、通常用いられる塗装方法が特に限定なく採用でき、刷毛またはローラーブラシを用いた塗装、エアースプレイ塗装、カーテンフローコータによる塗装、ロールコータによる塗装等が挙げられる。

【0121】

塗装で得られた塗膜はカルボニル基とポリヒドラジド化合物、活性メチレン基とポリアミン化合物、オキサゾリン残基とポリカルボン酸化合物、オキサゾリン残基とポリメルカプタン化合物の組み合わせを用いた場合は、常温で乾燥し硬化塗膜を得ることができる。前記架橋反応においても、他の架橋反応においても高温で焼き付け乾燥し短時間で硬化塗膜を得ることができる。焼き付け温度は特に限定されないが、塗装する基材の耐熱温度以下が好ましい。通常は250℃以下の温度が好ましい。

【0122】

本発明の塗料用組成物を用いた塗料は、新設の基材、または物品に予め設置前に塗装してもよく、また、基材または物品を設置した後に塗装してもよい。また、既に塗装された基材や物品に塗装する補修塗装にも適する。また特に、屋外で使用される基材、物品の塗装に適する。

【0123】

本発明の塗料用組成物を用いた塗料は、コンクリート、自然石、ガラス等の無機系基材、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、黄銅、チタン等の金属系基材、の塗装用として好ましく適用できる。また、FRP、樹脂強化コンクリート、繊維強化コンクリート等の有機無機複合材にも適用できる。さらに、他の樹脂組成物によって被覆層が形成されている基材にも適用できる。

【0124】

本発明の塗料用組成物を用いた塗料が適用され得る対象としては、運輸、建築、土木、電気・電子分野において、例えば、自動車、電車、航空機、橋梁部材、鉄塔、タンク、パイプ、ビル外装用パネル、ドア、窓材、門扉、その他の建築部

材、中央分離帯、ガードレール、その他の道路部材、通信機材、電気・電子部品等の産業資材が挙げられる。

【0125】

本発明の塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有する塗装物品は、耐汚染性に優れている。特に、耐雨筋汚染性に優れている。本発明においては、前記塗膜の、水中におけるオクタンの接触角により算出されるオクタンの脱離仕事が、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満である塗装物品は特に好ましい。脱離仕事が $2.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 未満である塗膜を有する塗装物品は、さらに好ましい。該塗膜の脱離仕事は、前記の低汚染化剤から形成された被膜に関する脱離仕事と本質的に同様であり、前記の「被膜」を「塗膜」に置き換えたものとして定義される。

【0126】

【実施例】

以下に合成例および実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、これにより本発明は限定されない。以下において、特に断らない限り、部および%は質量基準である。また、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によりポリスチレンを標準物質として測定した値である。以下の各例において用いた化合物の略号を表4に示す。

【0127】

【表4】

略号	化合物名
NGAMA	N-グルコサミンモノメタクリレート
MA	メタクリル酸
GA	D-グルコサミン
GLM	グリセリンモノメタクリレート
MAM	メタクリルアミド
DOAm	N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド
AAEMA	2-(アセトアセトキシ)エチルメタクリレート
IPO	2-イソプロペニル-2-オキサゾリン
PME-400	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p\text{CH}_3$ (pは約9) (日本油脂社製、商品名PME-400)
NVP	N-ビニルピロリドン
NVA	N-ビニルアセトアミド
MMA	メタクリル酸メチル
2-HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート
DSH	n-ドデシルメルカプタン
AIBN	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製、商品名V-59)
AQ-100	自己分散型ポリイソシアネート (日本ポリウレタン工業社製、商品名AQ-100)
PVAL	ポリビニルアルコール(繰り返し単位数2000)
MC325	メチルエーテル化メラミン樹脂 (三井サイテック社製、商品名マイコート#325)
ADH	アジピン酸ジヒドラジド
DETA	ジエチレントリアミン(pH7に調整)
PZ33	2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート] (日本触媒化学工業社製、商品名ケミタイトPZ-33)
HFZrA	フッ化ジルコニウムアンモニウム(pH7に調整)
EDTA	エチレンジアミン四酢酸(pH7に調整)
TMT	2, 4, 6-トリメルカブト-1, 3, 5-トリアジン
EDMS	N, N-ジメチルエチルスルファメート
PHDA	リン酸水素二アンモニウム20%水溶液

【0128】

〔低汚染化剤の合成〕

〔合成例1〕

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、MAの83.6g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させた。さらに、GAの173.9gを加え、0.5MPa、100℃で3時間反応させ、固体分30%の重合体1の溶液を得た。該重合体1の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体1の溶液からメタノールを留去し、重合体1を得た。

【0129】

[合成例2]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの240.0g、MAmの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固体分30%の重合体2の溶液を得た。該重合体2の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体2の溶液からメタノールを留去し、重合体2を得た。

【0130】

[合成例3]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの216.0g、MAmの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固体分30%の重合体3の溶液を得た。該重合体3の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体3の溶液からメタノールを留去し、重合体3を得た。

【0131】

[合成例4]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、MAの75.2g、DOAmの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させた。さらに、GAの156.5gを加え、0.5MPa、1

00°Cで3時間反応させ、固体分30%の重合体4の溶液を得た。該重合体4の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体4の溶液からメタノールを留去し、重合体4を得た。

【0132】

[合成例5]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの216.0g、DOAmの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60°Cで18時間重合させ、固体分30%の重合体5の溶液を得た。該重合体5の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体5の溶液からメタノールを留去し、重合体5を得た。

【0133】

[合成例6]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの216.0g、AAEMAの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60°Cで18時間重合させ、固体分30%の重合体6の溶液を得た。該重合体6の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体6の溶液からメタノールを留去し、重合体6を得た。

【0134】

[合成例7]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの216.0g、MAの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60°Cで18時間重合させ、固体分30%の重合体7の溶液を得た。該重合体7の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体7の溶液からメタノールを留去し、重合体7を得た。

【0135】

[合成例8]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの216.0g、IPOの24.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固形分30%の重合体8の溶液を得た。該重合体8の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体8の溶液からメタノールを留去し、重合体8を得た。

【0136】

[合成例9]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの168.0g、DOAmの24.0g、PME-400の48.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固形分30%の重合体9の溶液を得た。該重合体9の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体9の溶液からメタノールを留去し、重合体9を得た。

【0137】

[合成例10]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの168.0g、DOAmの24.0g、NVPの48.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固形分30%の重合体10の溶液を得た。該重合体10の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバポレータで重合体10の溶液からメタノールを留去し、重合体10を得た。

【0138】

[合成例11]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの168.0g、DOAmの24.0g、NVAの48.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固形分30%の重合体11の溶液を得た。該重合体11の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバ

ポレータで重合体11の溶液からメタノールを留去し、重合体11を得た。

【0139】

[合成例12]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、メタノールの512.0g、GLMの168.0、DOAmの24.0g、MMAの48.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固体分30%の重合体12の溶液を得た。該重合体12の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバボレータで重合体12の溶液からメタノールを留去し、重合体12を得た。

【0140】

[合成例13]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、アセトンの512.0g、GLMの12.0g、DOAmの24.0g、MMAの204.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤AIBNの2.4gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、60℃で18時間重合させ、固体分30%の重合体13の溶液を得た。該重合体13の重量平均分子量は5000であった。ロータリーエバボレータで重合体13の溶液からアセトンを留去し、重合体13を得た。

【0141】

[各重合体のオクタン脱離仕事の評価]

得られた重合体1～13を用いて、アルミニウム板表面に被膜を形成した。該被膜に対する水中におけるオクタンの接触角を測定した。測定した接触角からオクタン脱離仕事を求めた。結果を表5に示す。

【0142】

【表5】

重合体	オクタン脱離仕事 ($\times 10^{-2}$ J/m ²)
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0.5
12	0.7
13	3.5
PVAL	3.0

【0143】

[ベース塗料の調製]

[調製例1：ベース白塗料1]

攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブ（内容積200mL）に、イオン交換水の105.3g、ノニオン性乳化剤N-1110（日本乳化剤社製：以下、N-1110という。）の2.0g、ドデシル硫酸ナトリウムの0.2g、過硫酸アンモニウム25質量%水溶液の0.07g、炭酸カリウムの0.22g、亜硫酸水素ナトリウムの0.02g、エチルビニルエーテルの21.2g、シクロヘキシリビニルエーテルの21.0g、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{OH}$ の3.4gおよび $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ （kは平均値で約15である。）の8.2gを仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを0.35MPaまで加圧した後、バージして0.1MPaに戻した。

【0144】

この加圧とバージを2回繰り返した後、真空ポンプを用いて 1.3×10^4 Paまで脱気し、残存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレンの56.7

gを仕込み、30℃で12時間重合反応を行い、含フッ素樹脂1の水性分散液1を得た。水性分散液1中の含フッ素樹脂1の平均粒径は140nmで、固体分濃度は50質量%であった。

【0145】

上記水性分散液1の71部、造膜助剤Cs-12(チツソ社製)の3.6部、増粘剤レオビスCR(ヘキスト合成社製)の0.3部、酸化チタンCR-97(石原産業社製)の15.4部、顔料分散剤ノプコスパース44-C(サンノプロ社製)の0.8部、消泡剤FSアンチフォーム90(ダウコーニング社製)の0.6部およびイオン交換水の10.3部を混合して、ベース白塗料1を得た。ベース白塗料1中の含フッ素樹脂1の濃度は34.8%であった。

【0146】

[調製例2：ベース白塗料2]

DOAmの15.0g、MMAの50.0g、n-ブチルメタクリレートの30.0g、MAの5.0g、N-1110の1.0g、ラウリル硫酸ナトリウムの0.3gおよびイオン交換水の100gを攪拌混合してプレエマルション1を作成した。ついで、内容積300mLのガラス製フラスコに、水性分散液1の170gを仕込み、温度が70℃になるまで加温した後、プレエマルション1の30gを1時間かけて滴下した。

【0147】

さらに1時間攪拌した後、過硫酸アンモニウムの0.5質量%水溶液の1mLを添加し重合を開始させた。4.5時間後に、含フッ素樹脂1と(メタ)アクリル酸エステル系成分の質量比が17:3の割合で含有されたフッ素アクリル系樹脂1の水性分散液2を得た。水性分散液2の固体分濃度は50%であった。

得られた水性分散液2の71部、Cs-12の3.6部、レオビスCRの0.3部、CR-97の15.4部、ノプコスパース44-Cの0.8部、FSアンチフォーム90の0.6部およびイオン交換水の10.3部を配合して、アンモニア水にてpH7.0に調整し、ベース白塗料2を得た。ベース白塗料2中のフッ素アクリル系樹脂1の濃度は34.8%であった。

【0148】

【調製例3：ベース白塗料3】

攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブ（内容積2.5L）に、イオン交換水の1100g、フッ素系のアニオン性乳化剤FC-143（住友3M社製）の4.75g、N-1110の2.2部およびtert-ブチルアルコールの47.0gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返した。次に、テトラフルオロエチレンの72.0g、プロピレンの1.1gおよびエチレンの1.4gを仕込んだ。

【0149】

オートクレーブ内の温度が70℃に達した時点で圧力1.34MPaを示した。70℃を維持して過硫酸アンモニウムの25質量%水溶液の2mLを添加し、重合を開始させた。圧力の低下に伴い、テトラフルオロエチレン／プロピレン／エチレンの50／25／25（モル%）の混合ガスを仕込んで、圧力を維持した。また、過硫酸アンモニウムの25質量%水溶液の30mLを連続的に加えた。8時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを室温まで水冷した後、未重合モノマーをページし、含フッ素樹脂3の水性分散液3を得た。混合ガスの後仕込み量は合計861.5gであった。水性分散液3の固形分濃度は、43.1%であった。

【0150】

水性分散液3の一部を遠心分離器にかけて沈降させた後、ガラスフィルターで濾過し、減圧下で5時間かけて水分を除去した後、ハンマーミルで粉碎し、含フッ素樹脂3の粉末を得た。 ^{13}C -NMRスペクトルによる組成分析の結果、含フッ素樹脂3の組成は、テトラフルオロエチレン／プロピレン／エチレンに基づく重合単位が、52／28／20（モル%）の割合であった。また、融点は96.2℃であった。

【0151】

内容積300mLのガラス製フラスコに、上記水性分散液3の170gを仕込み、フラスコ内を十分に窒素置換し、70℃に昇温し、プレエマルション1の26gを1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌し分散させた後、過硫酸アンモニウムの0.5質量%水溶液の1mLを添加し重合を開始させた。4.5時間後

に、含フッ素樹脂3と(メタ)アクリル酸エステル系成分の質量比が17:3の割合で含有されたフッ素アクリル系樹脂2の水性分散液4を得た。水性分散液4の固形分濃度は43.8%であった。

【0152】

得られた水性分散液4の71部、Cs-12の3.6部、レオビスCRの0.3部、CR-97の15.4部、ノブコスパース44-Cの0.8部、FSアンチフォーム90の0.6部およびイオン交換水の10.3部を配合して、アンモニア水にてpH7.0に調整し、ベース白塗料3を得た。ベース白塗料3中のフッ素アクリル系樹脂2の濃度は30.5%であった。

【0153】

[例1~19]

表6、表7および表8に示す割合で、重合体1~重合体13、PVAL、硬化剤、および必要に応じて硬化促進剤を、ベース白塗料1~3に添加して水性塗料組成物を得た。なお、pHは、アンモニアまたは塩酸にて7.0に調整した。200×95×8mmの大きさのアルミニウム板に該水性塗料組成物をアプリケータを用いて乾燥膜厚が20μmになるように塗装し、表6、表7および表8に示す条件にて乾燥させて塗装板を得た。水性塗料組成物および塗装板の評価結果を表6、表7および表8に示す。例1~15が実施例であり、例16~19が比較例である。

【0154】

なお、下記の表に記載の評価項目は、以下の方法に従って測定した。

光沢：JIS Z8741に準じて、60度の鏡面光沢度を測定した。数値が大きいほど光沢が優れることを示す。

オクタン脱離仕事：水中におけるオクタンの塗膜に対する接触角を測定した。測定した接触角からオクタン脱離仕事を求めた。

【0155】

耐斜面汚染性：塗装板（大きさ：200×95×8mm）を100mmの部分で折り曲げ、上部が水平面から30度の角度になり、下部が鉛直になるように塗装面を外にして、神奈川県川崎市において屋外暴露した。この塗装板の暴露3か

月後および1年後の30度斜面のL*値を測定した。試験前後のL*値の差△L*を算出し、絶対値で記載した。なお、L*値は、SQ2000（日本電色工業社製）を用いて、JIS Z8730に従い測定した。数値が小さいほど耐斜面汚染性に優れることを示す。

【0156】

耐雨筋汚染性：斜面汚染について評価した屋外曝露板について、垂直面の雨筋汚染の様子を評価した。雨筋汚れが目立たないものを○、多少目立つものを△、目立つものを×と記載した。

促進耐候性：JIS K5400 9.8.1に記載されるカーボンアーケ灯式促進耐候性試験4000時間後の光沢保持率を測定した。光沢保持率80%以上を○、光沢保持率80%未満を×と記載した。

【0157】

【表6】

[配合]	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
重合体 (配合部数)	1 (10)	2 (10)	3 (10)	4 (10)	4 (10)	5 (10)	6 (10)
ベース塗料 (配合部数)	1 (287)	1 (287)	1 (287)	2 (328)	3 (287)	2 (287)	1 (287)
硬化剤 (配合部数)	AQ-100 (5.5)	AQ-100 (6.0)	MC325 (0.76)	ADH (2.5)	ADH (2.5)	ADH (2.5)	EDTA (0.16)
硬化促進剤 (配合部数)	—	—	EDMS (0.5)	—	—	—	—
【塗膜評価結果】							
乾燥条件	室温 2週間	室温 2週間	125°C 15分	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間
光沢	75	76	75	77	74	75	75
オクタン脱離仕事 ($\times 10^{-2} \text{J/m}^2$)	0.7	0.7	0.9	1.0	0.8	0.8	0.7
3ヶ月耐斜面汚染性	3	4	5	4	4	4	4
1年耐斜面汚染性	4	5	6	5	5	5	5
3ヶ月耐雨筋汚染性	○	○	○	○	○	○	○
1年耐雨筋汚染性	○	○	○	○	○	○	○
促進耐候性	○	○	○	○	○	○	○

【0158】

【表7】

[配合]	例8	例9	例10	例11	例12	例13
重合体 (配合部数)	7 (10)	7 (10)	8 (10)	8 (10)	9 (10)	10 (10)
白ベース塗料 (配合部数)	1 (287)	1 (287)	1 (287)	1 (287)	2 (287)	2 (287)
硬化剤 (配合部数)	PZ33 (2.5)	HFZrA (0.93)	EDTA (0.84)	TMT (0.82)	ADH (2.5)	ADH (2.5)
硬化促進剤 (配合部数)	PHDA	—	PHDA (5.0)	—	—	—
〔塗膜評価結果〕						
乾燥条件	60°C 15分	200°C 5分	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間
光沢	76	72	74	75	75	79
オクタン脱離仕事 ($\times 10^{-2} \text{J/m}^2$)	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	0.9
3ヶ月耐斜面汚染性	5	4	5	4	4	3
1年耐斜面汚染性	6	4	5	6	6	5
3ヶ月耐雨筋汚染性	○	○	○	○	○	○
1年耐雨筋汚染性	○	○	○	○	○	○
促進耐候性	○	○	○	○	○	○

【0159】

【表8】

[配合]	例14	例15	例16	例17	例18	例19
重合体 (配合部数)	11 (10)	12 (10)	—	—	13 (10)	PVAL (10)
白ベース塗料 (配合部数)	2 (287)	2 (287)	1 (287)	2 (287)	2 (287)	2 (287)
硬化剤 (配合部数)	ADH (2.5)	ADH (2.5)	—	ADH (2.0)	ADH (2.5)	AQ-100 (5.5)
硬化促進剤 (配合部数)	—	—	—	—	—	—
〔塗膜評価結果〕						
乾燥条件	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間	室温 2週間
光沢	78	80	82	81	80	78
オクタン脱離仕事 ($\times 10^{-2} \text{J/m}^2$)	0.8	0.8	3.5	3.5	3.5	3.0
3ヶ月耐斜面汚染性	4	5	10	10	8	8
1年耐斜面汚染性	5	6	15	15	14	12
3ヶ月耐雨筋汚染性	○	○	×	×	×	×
1年耐雨筋汚染性	○	○	×	×	×	×
促進耐候性	○	○	○	○	○	○

【0160】

なお、例3～7および例9～15については、50℃にて2週間保存したものと同様にして塗装し評価した。いずれの塗装板も、光沢、耐斜面汚染性、耐雨筋汚染性および促進耐候性等、諸物性については、表6～8に記載されている保存前の水性塗料組成物を塗装したそれぞれの塗装板と同等の性能を示した。

【0161】

【発明の効果】

本発明によれば、表面の光沢が高く、耐汚染性、耐雨筋汚染性、汚れの洗浄性、汚れの拭取り性、汚れの離脱性等に優れ、かつそれらの持続性に優れ、かつ、耐候性に優れる塗膜を形成できる塗料用組成物が得られる。また、それらの優れた特性を有する塗膜を有する塗装物品が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐雨筋汚染性とその持続性に優れる塗膜を形成できる低汚染化剤、該低汚染化剤を含む塗料用組成物およびその塗装物品を提供する。

【解決手段】2個以上のヒドロキシ基を有する繰り返し単位を1個以上含有し、該繰り返し単位の含有割合（質量基準）が10%超である重合体からなる低汚染化剤。該低汚染化剤および含フッ素樹脂等の塗料用樹脂を含む塗料用組成物。

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社